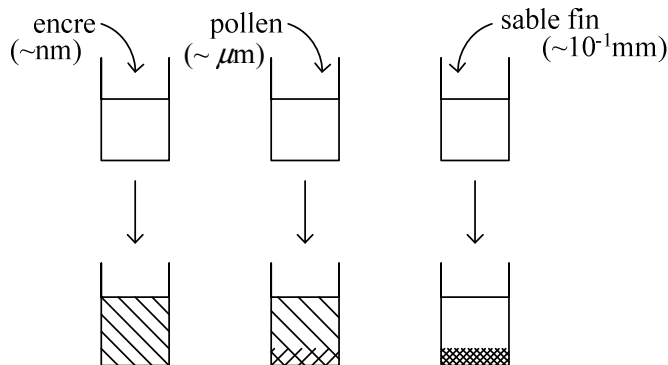


# Chapitre 1 : Statistique de Maxwell–Boltzmann

On considère des récipients contenant de l'eau, dans lesquels on ajoute des particules de dimension variable, mais toutes de densité supérieure à l'eau :



Après avoir attendu suffisamment longtemps, on remarque qu'il n'y a pas le même résultat à la fin : le sable a sédimenté, le pollen se répartit avec un gradient de concentration, et l'encre est uniformément répartie. Pourtant, dans les trois cas, la masse volumique est supérieure à celle de l'eau.

Explication : Dans le pollen, on voit que les particules sont soumises à leur poids, à la poussée d'Archimède (la résultante des deux est dirigée vers le bas), mais aussi à des chocs qui tendent à répartir les particules plus uniformément.

On a donc deux effets : un effet énergétique (pesanteur) et un effet entropique (chocs)

## I Cas de niveaux d'énergie discrets

### A) Loi de Boltzmann

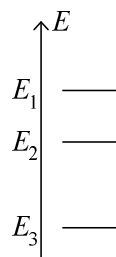
#### 1) Particules

On considère des particules (en grand nombre) identiques, indépendantes et discernables.

#### 2) Niveaux d'énergie, dégénérescence

- Niveaux d'énergie discrets :

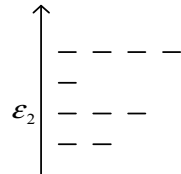
Chaque particule peut occuper un certain nombre d'états, ayant une énergie :



- Toutes les particules ont les mêmes niveaux d'énergie accessible, et plusieurs peuvent se trouver dans le même état :



- On peut avoir plusieurs états de même énergie :



Pour une énergie  $\epsilon_i$ , on peut avoir  $g_i$  états distincts.  
 $g_i$  s'appelle la dégénérescence des niveaux d'énergie.  
 Ici, pour  $\epsilon_2$ , on a  $g_2 = 3$ .

### 3) Microétats (complexion) et macroétats d'un système

- On dit qu'on connaît le microétat d'un système lorsqu'on peut donner l'état de chacune de ses particules individuellement.

C'est la meilleure connaissance qu'on peut avoir d'un système, mais cette connaissance est inaccessible.

- On dit qu'on connaît le macroétat d'un système lorsqu'on peut donner le nombre de particules dans chaque niveau d'énergie.

Un macroétat peut contenir un grand nombre de microétats  $\{N_i\}$ .

Exemple : on considère un grand nombre  $N$  de pièces, qu'on lance.

Donner le macroétat du système, c'est dire : il y a  $n$  pièces pile, et  $N - n$  pièces face.

Donner le microétat du système, c'est dire : la pièce n°1 est pile, la pièce n°2 est face, ... (on a supposé les particules discernables, on peut donc les numéroter)

### 4) Probabilité d'un macroétat

- Postulat :

Pour un système ayant une énergie donnée, tous les microétats possibles sont équiprobables.

- Conséquence :

A un macroétat donné correspond en général  $W$  microétats :

$$W = N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}$$

où  $N$  est le nombre total de particules,  $N_i$  le nombre de

particules sur le niveau d'énergie  $i$ .

Ainsi, le macroétat le plus probable est celui qui a le plus de microétat.

## 5) Macroétat le plus probable

On suppose que  $g_i \gg N_i$  (ainsi, il y a au plus 1 particule par état).

On cherche une répartition  $\{N_i\}$  de sorte que  $W$  soit maximal, avec  $\sum N_i = N$ ,  $\sum \varepsilon_i N_i = E$  donnés

On obtient  $N_i = A.g_i e^{-\beta.\varepsilon_i}$  (loi de Boltzmann, obtenue avec la méthode des multiplicateurs de Lagrange),  $A$  étant un coefficient de normalisation.

Pour être en accord avec la thermodynamique, on doit avoir  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  avec

$k_B = 1,38.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$  (et  $k_B \times N_A = R$ )

Cette formule donne alors une définition de la température.

Ainsi,  $N_i = A.g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}}$  (à l'échelle macroscopique, on peut faire une analogie

avec la loi d'Arrhenius :  $e^{-\frac{E_a}{RT}}$ )

$A$  est le coefficient de normalisation, tel que  $\sum_i N_i = N$ , c'est-à-dire :

$$A = \frac{N}{\sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}}}$$

Ainsi, on a  $N_i = \frac{N e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}}}{\sum_i g_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{k_B T}}}$  (pour le macroétat le plus probable)

## 6) Etat d'équilibre macroscopique

On prend un système de  $N$  particules, initialement dans un microétat d'énergie  $E$ .

Au bout d'un certain temps, le système n'évolue plus macroscopiquement, mais à l'échelle microscopique il passe d'un microétat à un autre (ces états ne correspondent pas toujours au même macroétat)

Le système fluctue donc autour du macroétat le plus probable. Ainsi, l'état d'équilibre macroscopique, c'est le macroétat le plus probable à des fluctuations près.

Pour un système à  $N$  particules, on a un écart de l'ordre de  $\sqrt{N}$ .

Ainsi, si le système a une taille suffisamment importante, seuls les macroétats les plus proches du macroétat le plus probable seront atteints (avec des fluctuations relatives de l'ordre de  $\frac{1}{\sqrt{N}}$ )

## 7) Répartition de Boltzmann

On a  $N_i = A.g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{k_B T}}$ . Ainsi, les états les plus peuplés seront ceux pour lesquels  $g_i$  est maximum et  $\epsilon_i$  minimum.

## 8) Autres répartitions statistiques

- $N_i = A.g_i e^{-\frac{\epsilon_i}{k_B T}}$  : Statistique de Maxwell–Boltzmann (avec  $g_i \gg N_i$ )
- Statistique de Bose–Einstein :
  - Les particules sont indiscernables (plus réaliste)
  - $N_i$  peut être quelconque par rapport à  $g_i$
  - Deux particules peuvent occuper le même état.

De telles particules sont appelées des Bosons.

Exemples : photons, Hélium 4, mésons.

On a alors  $W = \prod_i C_{N_i+g_i}^{g_i}$ ,

Et pour l'état macroscopique le plus probable, on a alors :

$$N_i = \frac{g_i}{B e^{\frac{\epsilon_i}{k_B T}} - 1}$$

On parle de condensation de Bose Einstein lorsque le dénominateur s'annule.

- Statistique de Fermi–Dirac :
  - Particules indiscernables
  - Au plus une particule par état (Ainsi, on a nécessairement  $N_i \leq g_i$ )

De telles particules sont appelées des Fermions.

Exemples : électrons, nucléons Hélium 3.

Pour l'état macroscopique le plus probable, on a :

$$N_i = \frac{g_i}{B e^{\frac{\epsilon_i}{k_B T}} + 1}$$

- Statistique de Maxwell–Boltzmann corrigée (particules indiscernables) :  
Avec  $g_i \gg N_i$  : dans les deux statistiques précédentes, on aura dans ce cas  $B \gg 1$ .

$$\text{Ainsi, } N_i = \frac{g_i}{B e^{\frac{\epsilon_i}{k_B T}}}$$

On trouve expérimentalement  $A = \frac{1}{B}$  ; le fait que les particules soient indiscernables pour la première statistique de Maxwell–Boltzmann n'était donc pas indispensable.

## B) Energie et entropie

### 1) Energie

$$E = \sum_i N_i \varepsilon_i . \text{ Donc } dE = \underbrace{\sum_i \varepsilon_i dN_i}_{\substack{\text{correspond à} \\ \text{la modification} \\ \text{des emplacements} \\ \rightarrow \delta Q}} + \underbrace{\sum_i N_i d\varepsilon_i}_{\substack{\text{correspond à} \\ \text{la modification} \\ \text{des états d'énergie} \\ \rightarrow \delta W}}$$

### 2) Entropie

- Définition statistique de l'entropie :

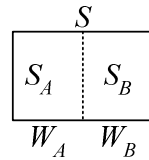
Pour un macroétat quelconque de  $W$  microétats, on définit l'entropie :

$$S = k_B \ln W$$

- L'entropie est d'autant plus grande qu'on a peu d'information sur les microétats (s'il n'y a qu'un seul microétat possible pour un macroétat donné, on a alors  $S = 0$ )
- L'état le plus probable est celui pour lequel  $S$  est le plus grand.
- $S$  n'est pas ici défini qu'à l'équilibre.

Le  $\ln$  sert pour l'extensivité :

On considère un système, séparé en deux :



Pour le système  $S$  entier, on aura alors  $W = W_A \times W_B$  microétats possibles (puisque à chaque microétat de  $A$  correspondront  $W_B$  microétats de  $B$  possibles)

On aura ainsi  $S = S_A + S_B$ .

La constante  $k_B$  permet de rester en accord avec la définition en thermodynamique.

- Evolution d'un système isolé :

On a  $E = \text{cte}$ , donc  $W_i \rightarrow W_f \geq W_i$  (puisque à l'équilibre, le macroétat est le macroétat le plus probable, c'est-à-dire celui pour lequel  $W$  est le plus grand)

Ainsi,  $S_i \rightarrow S_f \geq S_i$

- Lien avec l'entropie de Clausius :

- Expression de  $S$  :

Avec  $g_i = 1$  (ainsi,  $W = \frac{N!}{\prod_i N_i!}$ ). On a :

$$\begin{aligned} \ln W &= \ln N! - \sum_i \ln(N_i!) \\ &= N \ln N - N - \sum_i N_i \ln N_i + \sum_i N_i \\ &= N \ln N - \sum_i N_i \ln N_i \end{aligned}$$

(Approximation de Stirling :  $\ln N! \approx N \ln N - N$  pour  $N$  assez grand)

$$\text{Donc } S = k_B \left( N \ln N - \sum_i N_i \ln N_i \right)$$

- Variation de  $S$  :

Pour  $N$  fixé, on considère une évolution infinitésimale :

$$N_i \rightarrow N_i + dN_i, \text{ et } \sum_i N_i + dN_i = N, \text{ soit } \sum_i dN_i = 0.$$

On a :

$$dS = -k_B \left( \sum_i dN_i \ln N_i + \sum_i dN_i \right) = -k_B \sum_i \ln N_i dN_i$$

Si le système reste à l'équilibre (c'est-à-dire si la transformation élémentaire est réversible) :

$$N_i = A e^{-\frac{\epsilon_i}{k_B T}}. \text{ On a alors :}$$

$$dS = + \sum_i \frac{\epsilon_i dN_i}{T} - \underbrace{k_B \sum_i \ln A dN_i}_{=0} = \frac{1}{T} \underbrace{\sum_i \epsilon_i dN_i}_{\delta Q}$$

### C) Exemples

Exemple 1 : cas non dégénéré

$$\begin{array}{c} \epsilon_2 \text{ ———} \\ \epsilon_1 \text{ ———} \end{array} \quad \updownarrow \Delta E$$

Avec  $N$  particules.

A l'équilibre :

$$N_1 = A e^{-\frac{\epsilon_1}{k_B T}}, N_2 = A e^{-\frac{\epsilon_2}{k_B T}} \text{ et } N = N_1 + N_2$$

$$\text{On a alors : } \frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{\Delta \epsilon}{k_B T}} \text{ (on peut ensuite en tirer } N_1, N_2)$$

Ainsi,  $\forall T$ ,  $N_2 < N_1$  (car  $e^{-\frac{\Delta \epsilon}{k_B T}} < 1$ )

Comparaison de  $T$  et  $\frac{\Delta \epsilon}{k_B}$  ( $= T_C$ , température caractéristique du système)

Si  $T \ll T_C$ , on a alors  $N_2 \ll N_1$  :

$$\begin{array}{c} \epsilon_2 \text{ ||} \\ \epsilon_1 \text{ |||||} \end{array}$$

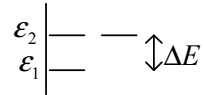
Si  $T \gg T_C$ , on a alors  $N_2 \approx N_1$  :

$$\begin{array}{c} \epsilon_2 \text{ |||||} \\ \epsilon_1 \text{ |||||} \end{array}$$

Explication :

A haute température (par rapport à  $T_C$ ), les états sont tous quasiment aussi facilement accessibles, tandis qu'à basse température (toujours par rapport à  $T_C$ ) c'est plus difficile de gagner de l'énergie.

Exemple 2 : cas dégénéré



$$g_1 = 1, g_2 = 2$$

$$N_1 = Ae^{-\frac{\epsilon_1}{k_B T}}, N_2 = 2Ae^{-\frac{\epsilon_2}{k_B T}}$$

$$\text{Donc, } \frac{N_2}{N_1} = 2e^{-\frac{\Delta\epsilon}{k_B T}} \text{ et } T_C = \frac{\Delta\epsilon}{k_B}$$

Si  $T \ll T_C$ , on a alors  $N_2 \ll N_1$

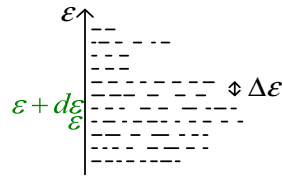
Si  $T \gg T_C$ , on a alors  $N_2 \approx 2N_1$  ( $N_2 \approx 2\frac{N}{3}$ ,  $N_1 \approx \frac{N}{3}$ )

L'explication est la même que pour le cas non dégénéré, avec trois états possibles.

## II Cas de niveaux d'énergie continus

### A) Du discret au continu

#### 1) Densité d'états



- Nombre d'états entre  $\epsilon$  et  $\epsilon + d\epsilon$  :

$$\sum_{\epsilon < \epsilon_i < \epsilon + d\epsilon} g_i = g(\epsilon)d\epsilon \text{ (passage du discret - à droite - au continu - à gauche)}$$

$g(\epsilon)$  s'appelle la densité d'états.

- Nombre de particules entre  $\epsilon$  et  $\epsilon + d\epsilon$  :

$$\sum_{\epsilon < \epsilon_i < \epsilon + d\epsilon} N_i = dN$$

#### 2) Loi de Boltzmann

$$N_i = Ag_i e^{-\frac{\epsilon_i}{k_B T}}$$

$$\text{Pour } \epsilon < \epsilon_i < \epsilon + d\epsilon, N_i \approx Ag_i e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}}$$

$$\text{Donc } dN = \sum_{\epsilon < \epsilon_i < \epsilon + d\epsilon} N_i = Ae^{-\frac{\epsilon}{k_B T}} \sum_{\epsilon < \epsilon_i < \epsilon + d\epsilon} g_i = Ag(\epsilon)e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}} d\epsilon$$

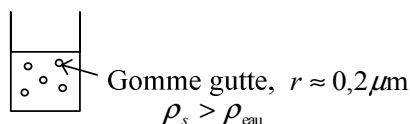
Attention :

L'approximation  $e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}} \approx e^{-\frac{\epsilon + \Delta\epsilon}{k_B T}}$  n'est valable que lorsque  $e^{-\frac{\Delta\epsilon}{k_B T}} \approx 1$ , c'est-à-dire  $\Delta\epsilon \ll k_B T$

On ne peut donc considérer qu'on a un continuum que lorsque  $T$  est assez grand (d'où certains effets quantiques quand on fait des expériences à très basse température)

## B) Exemples

### 1) Expérience de Perrin



On l'introduit avec une concentration initiale  $c_0$ .

On remarque qu'en fait la concentration dépend de la hauteur.

- Analyse :

La gomme est soumise à :

- La pesanteur
- Interaction avec les molécules d'eau :
  - Pression : poussée d'Archimède
  - Frottement visqueux  $-f\vec{v}$
  - Mouvement brownien (correspond aux chocs avec les molécules d'eau, modifiant constamment la vitesse de la molécule)

On est à l'équilibre lorsque globalement les molécules ne bougent plus.

- Energie potentielle :

$$\vec{P} = m\vec{g} . \text{ Donc } \varepsilon_p = mgz .$$

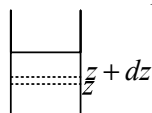
$$\vec{\Pi} = -m_0\vec{g} . \text{ Donc } \varepsilon_{\Pi} = -m_0gz .$$

Ainsi,

$$\begin{aligned} \varepsilon &= (m - m_0)gz \\ &= \frac{4}{3}\pi r^3 (\rho_s - \rho_e)gz \\ &= m'gz \end{aligned}$$

( $m'$  : masse apparente)

- Densité particulaire :



$$dN = Ae^{-\frac{m'gz}{k_B T}} S dz \text{ (où } S \text{ est la section du récipient)}$$

$$\text{Donc } c(z) = \frac{dN}{Sdz} = Ae^{-\frac{m'gz}{k_B T}}$$

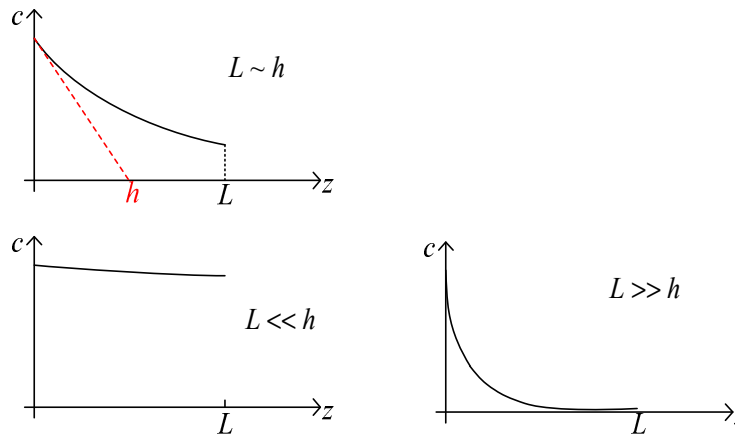
De plus, on doit avoir  $\frac{1}{L} \int_0^L c(z) dz = c_0$  (où  $L$  est la hauteur de liquide)

On peut donc en tirer  $A$ .

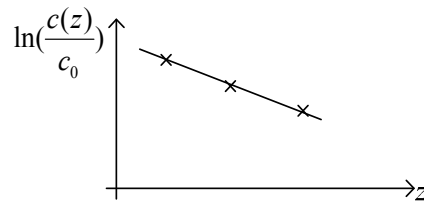
- Discussion :

$$\text{On pose } h = \frac{k_B T}{m'g} . \text{ Ainsi, } c(z) = Ae^{-\frac{z}{h}}$$





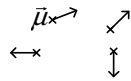
- Application :



La pente de la courbe permet ensuite de calculer  $k_B$ .

## 2) Théorie du paramagnétisme de Langevin

- Comportement paramagnétique :



$\vec{\mu}$  : moment magnétique élémentaire.

$\vec{M} = \sum \vec{\mu} = \vec{0}$  lorsqu'il n'y a pas d'interaction avec l'extérieur.

Si il y a un champ  $\vec{B}$  extérieur, les molécules ont tendance (mais il y a compétition avec l'agitation thermique) à s'orienter, et ainsi  $\vec{M} \neq \vec{0}$ .

Loi de Curie (expérimentale) :  $\vec{M} = \frac{C}{T} \vec{B}$

Où C est la constante de Curie du matériau.

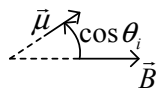
Exemple de particules paramagnétiques :  $O_2$ , Li, Ca, Al

- Modèle de Langevin :

- N atomes identiques, de moment magnétique  $\vec{\mu}$
- On néglige les interactions entre les dipôles.
- Interactions entre un dipôle et  $\vec{B}$  : énergie potentielle  $\varepsilon = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$
- Chocs (agitation thermique)
- $\vec{M}$  et  $\vec{B}$  sont colinéaires,  $\vec{M} = M\vec{u}$

- Calcul :

Passage du discret au continu :



$$\vec{M} = \left( \sum \mu_i \cos \theta_i \right) \vec{u} = \left( \sum \mu \cos \theta_i \right) \vec{u}$$

Pour  $\theta < \theta_i < \theta + d\theta$  :  $dN$  dipôles.

$$\text{Ainsi, } M = \int_{\theta \in [0, \pi]} \mu \cos \theta dN$$

Expression de  $dN$  :

$$dN = \alpha e^{-\frac{\mu B \cos \theta}{k_B T}} d\Omega = \alpha e^{-\frac{\mu B \cos \theta}{k_B T}} 2\pi \sin \theta d\theta = A e^{-\frac{\mu B \cos \theta}{k_B T}} \sin \theta d\theta$$

$$\int_{\theta=0}^{\pi} dN = N. \text{ Donc } dN = N \frac{e^{-\frac{\mu B \cos \theta}{k_B T}} \sin \theta d\theta}{\int_{\theta=0}^{\pi} e^{-\frac{\mu B \cos \theta}{k_B T}} \sin \theta d\theta}$$

Moment résultant :

$$M = \int_0^{\pi} \mu \cos \theta dN = N\mu \frac{\int_0^{\pi} e^{-\frac{\mu B \cos \theta}{k_B T}} \cos \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^{\pi} e^{-\frac{\mu B \cos \theta}{k_B T}} \sin \theta d\theta}$$

On pose  $a = \frac{\mu B}{k_B T}$ , et on fait le changement de variable  $u = \cos \theta$

$$\text{Ainsi, } M = N\mu \frac{\int_{-1}^1 e^{au} u du}{\int_{-1}^1 e^{au} du}$$

$$\text{On a } \int_{-1}^1 e^{au} du = \frac{2\text{sh}(a)}{a} = f(a), \text{ et } \int_{-1}^1 e^{au} u du = f'(a) = \frac{2\text{ch}(a)a - 2\text{sh}(a)}{a^2}$$

$$\text{Donc } M = N\mu \left( \coth a - \frac{1}{a} \right)$$

• Discussion :

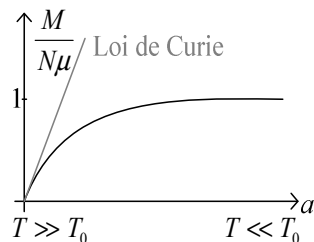
Si  $a \gg 1$ ,  $\mu B \gg k_B T$  ("basse température" par rapport à  $T_0 = \frac{\mu B}{k_B}$ )

Et on a alors  $M = N\mu$  (l'effet magnétique l'emporte)

Si  $a \ll 1$ ,  $\mu B \ll k_B T$

$$M = \frac{N\mu}{a} \left( \underbrace{a \coth a}_{1 + \frac{a^2}{3}} - 1 \right) = \frac{N\mu}{3} a \rightarrow 0 \text{ (L'effet entropique l'emporte).}$$

$$\text{Dans ce cas, } M = \frac{N\mu^2 B}{3k_B T} = \frac{C}{T} B \text{ avec } C = \frac{N\mu^2}{3k_B}$$



La loi de Curie n'est donc valable qu'aux hautes températures.